

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/100190 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01F 1/11, G11B 5/706, C01G 53/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013240

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-129274 2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人明治大学 (MEIJI UNIVERSITY LEGAL PERSON) [JP/JP]; 〒101-8301 東京都千代田区神田駿河台1-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山元 洋 (YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 学校法人明治大学内 Kanagawa (JP). 若村 夏樹 (WAKAMURA, Natsuki) [JP/JP]; 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 学校法人明治大学内 Kanagawa (JP). 吉田 直樹 (YOSHIDA, Naoki) [JP/JP]; 〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1 学校法人明治大学内 Kanagawa (JP).

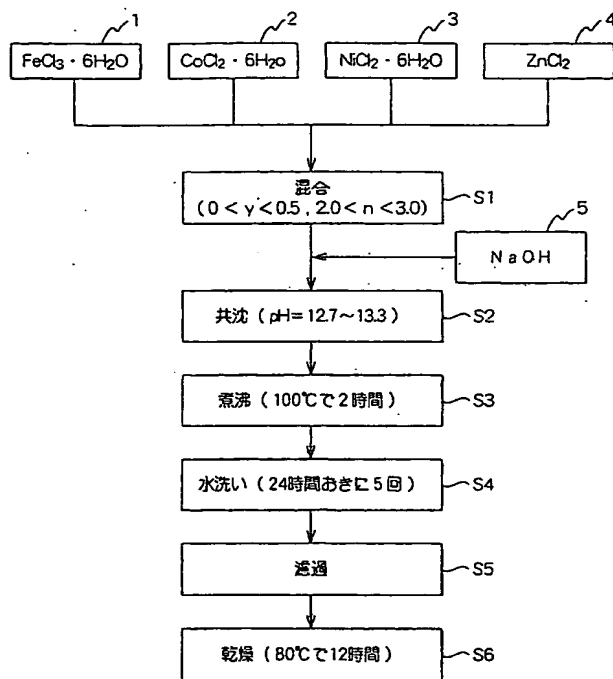
(74) 代理人: 高橋 勇 (TAKAHASHI, Isamu); 〒101-0031 東京都千代田区東神田1丁目10番7号 篠田ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: SPINEL TYPE FERRIMAGNETIC POWDER AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: スピネル型フェリ磁性粉及び磁気記録用媒体



S1...MIX (0 &lt; y &lt; 0.5, 2.0 &lt; n &lt; 3.0)

S2...COPRECIPITATE (pH=12.7~13.3)

S3...BOIL (2 HR AT 100°C)

S4...WASH WITH WATER (5 TIMES AT INTERVALS OF 24 HR)

S5...FILTER

S6...DRY (12 HR AT 80°C)

(57) Abstract: A magnetic material that while maintaining a high coercive force, has a low content of superparamagnetic powder and exhibits excellent magnetic properties upon use in a recording medium. In particular, a spinel type ferrimagnetic powder whose composition at charging is expressed by the formula  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MO})_{x+y} \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  in which M represents a bivalent metal excluding Co and Ni; the value of  $n = \text{Fe}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (molar ratio) is greater than the stoichiometric quantity of spinel type ferrite ( $n = 2$ ) but less than 1.5 times the stoichiometric quantity and satisfies the relationship  $0 < n < 3.0$ ; and the values of  $x$  and  $y$  satisfy the relationships  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$  and  $0 < x + y < 0.5$ . The content of superparamagnetic powder in the spinel type ferrimagnetic powder is 5 mass% or less.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/100190 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高保磁力を維持しつつ、超常磁性粉の含有率の低い、記録媒体に利用する上で磁気特性の優れた磁性材料である。仕込み時の組成式が  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Mは、Co及びNiを除く、2価の金属) で表され、 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (モル比) の値が、スピネル型フェライトの化学量論量 ( $n=2$ ) より大きく化学量論量の1.5倍未満である  $2.0 < n < 3.0$  であり、 $x, y$  の値が、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < x + y < 0.5$ 、を満たすスピネル型フェリ磁性粉であって、かつ、当該スピネル型フェリ磁性粉に含有される超常磁性粉が5質量%以下である。

## 明 細 書

## スピネル型フェリ磁性粉及び磁気記録用媒体

## 技術分野

- 5 本発明は、金属酸化物磁性粉及び当該磁性粉を含有する磁気記録用媒体にかかり、特に、Co、Ni及びその他の2価の金属を含有するスピネル型フェリ磁性粉及び当該磁性粉を含有する磁気記録用媒体に関する。

## 背景技術

- 10 従来から、データファイル用テープの記録媒体に使用される磁性材料として、鉄を含む複合酸化物であるスピネル型フェライトに関する研究が行われている。そして、スピネル型フェライトとして、種々の組成  $(M, Fe)_3O_4$  ( $M=Fe(II), Co, Ni, Mn, Al, Cu, Zn$  など) が考えられるが、その一例として、Coフェライトが挙げられる。このCoフェライト  
15 は、結晶磁気異方性定数の値が大きいために、より微細な微粒子になっても超常磁性粉になりにくいので良好な磁気特性を保持できることから、高密度磁気記録材料としての応用が期待されている。

- これまで、上記Coフェライトとしては、スピン・スプレー・フェライトめっき法を用いて、薄膜として作製される例が知られている。また、さらな  
20 る磁性材料の磁気特性の向上を図るべく、上記方法によりCo-Niフェライト薄膜の作製に関する研究が知られている（非特許文献1参照）。

- そして、従来から行われてきたCo-Ni系スピネルフェライトもフェリ磁性体であるが、バルク材、あるいは、薄膜のものであり、その保磁力は最高でも239 [kA/m] (3000 [Oe]) に満たず、この磁性材料を  
25 用いた記録媒体のさらなる高記録密度化を図ることが困難である。すなわち

、上記スピネルフェライトは、記録媒体としてのテープに使用されるが、その保磁力の向上を図ることができないため、これまで以上に記録媒体の性能の向上を図ることができないという問題が生じていた。

一方、記録媒体に塗布される磁性材料の微粒子化の検討も図られ、マグネ  
トプラムバイト型フェライト（M型フェライト）として、例えばBaフェラ  
イトの研究も盛んに行われているが、平均粒子径が30 [nm] ~ 40 [n  
m] の磁性粉末を作製することができるものの、その保磁力は上記同様に最  
高でも239 [kA/m] (3000 [Oe]) に満たず、依然として保磁  
力は低いものである。

すなわち、従来における磁性材料では、これまで以上の保磁力の向上を図  
ることができず、さらなる記録媒体の高記録密度化を図ることが困難である  
という問題が生じていた。

そして、上記のような問題から、現在では、従来は薄膜やバルク材であっ  
たCo-Ni系スピネル型フェライトの微粒子化に関する研究が行われてい  
る。その一例が、以下に示す非特許文献2に示されている。この非特許文献  
2では、従来のCo系スピネルフェライト微粒子の磁気特性、特に保磁力の  
向上を図るべく、Coの一部をNiで置換してCoとNiを共存させること  
により、保磁力 $H_c J$ の高い磁性材料を提供している。特に、 $Fe / (Co + Ni)$  の値を、ある範囲の値にすることにより、比較的保磁力の高い磁性  
材料を得ることができる。

#### 非特許文献1

張、他2名、「Coフェライト薄膜におけるNiの添加効果」、粉末及び  
粉末冶金、平成12年2月25日、第47巻、第2号、p. 171-174

#### 非特許文献2

H. Yamamoto, Y. Nissato, "Magnetic Properties of Co-Ni Spinel Ferrite

Fine Particles With High Coercivity Prepared by the Chemical Coprecipitation Method," IEEE Transaction on Magnetics, vol. 38, No. 5, pp3488-3492, SEPTEMBER 2002

しかしながら、上述したCo-Ni系スピネル型フェライトでは、粒子径  
5 の微細化及び均一化が図れず、このため当該粒子における保磁力も不均一となってしまう。また、磁性粉中に多くの割合で超常磁性粉が存在するため、周囲の磁界の強さに応じて磁化状態が変動し、磁化を安定に保つことができないという問題が生じる。

このため、上記従来例における磁性粉をデータストレージ用記憶媒体、特  
10 に磁気テープに使用すると、巻回されて積層状態にある箇所では、記録データの転写が発生し易くなるという問題が生じる。すなわち、まず保磁力が均一でないと、保磁力の弱い箇所では記録データを安定して保持できず、重なり合う他の磁気テープに磁気転写が生じうる。また、超常磁性が存在する箇所では、重なり合う磁気テープの磁化状態に応じて、当該超常磁性箇所では  
15 磁化が揺らぎ、安定した磁化状態を保持することができない。このように、従来例における磁性粉を磁気記録用媒体に使用すると、情報の記録性能の低下という問題が生じる。

一方で、安定した磁化状態を実現するために、生成した磁性粉中から超常磁性体を取り除くことも考えられるが、かかる作業の手間が増大し、これに  
20 より製造コストが増大する、という問題も生じる。

さらには、飽和磁化や残留磁化の値が必ずしも高くはなく、データストレージ用記憶媒体に使用する上で、依然として磁気特性が不十分なものであった。

本発明は、上記従来例の有する不都合を改善し、特に、高保磁力を維持し  
25 つつ、超常磁性粉の含有率の低い、磁気記録用媒体に好適な磁性材料を提供

することをその目的とする。

#### 発明の開示

上記課題を解決するために、本発明にかかるスピネル型フェリ磁性粉は、

- 5 仕込み時の組成式が  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MO})_{x+y} \cdot n/2$   
 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Mは、Co及びNiを除く、2価の金属) で表され、 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (モル比) の値が、スピネル型フェライトの化学  
 量論量 ( $n = 2$ ) より大きく化学量論量の1.5倍未満である  $2.0 < n <$   
 $3.0$  であり、上記  $x$ ,  $y$  の値が、 $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0 <$   
 10  $x + y < 0.5$ , を満たすスピネル型フェリ磁性粉である。そして、さらに  
 、当該スピネル型フェリ磁性粉に含有される超常磁性粉が5質量%以下であ  
 る。このとき、2価の金属である上記Mは、Zn、Mnが好ましい。

- そして、上記  $n$  の値が、 $2.2 < n < 2.8$  であり、上記  $x$ ,  $y$  の値が、  
 $0 \leq x < 0.2$ ,  $0 \leq y < 0.2$ ,  $0.01 < x + y < 0.2$ , を満たし、  
 15 かつ、当該スピネル型フェリ磁性粉に含有される超常磁性粉が2質量%以下  
 であると望ましい。このとき、生成された磁性粉の磁気特性は、保磁力が  $2$   
 $39 \sim 637$  [kA/m]、飽和磁化が  $50.3 \times 10^{-6} \sim 88.0 \times 10^{-6}$   
 $^6$  [Wb · m/kg]、であることが特に好ましい。

- また、上述したスピネル型フェリ磁性粉は、鉄、コバルト、ニッケル、及  
 20 びMの水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、 $x$ ,  $y$ ,  $n$  の条件を満た  
 すように調合して混合水溶液とする工程と、当該混合水溶液にアルカリ水溶  
 液を加え、pH値を、 $12.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$  に調整して共沈物含有液を  
 得る工程と、当該共沈物含有液を、 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  で加熱処理した後、ろ  
 過、洗浄して乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成る製造工程  
 25 によって製造されたものであると望ましい。このとき、上記共沈物含有液を

得る工程が、pH値を $13.0 < \text{pH} < 13.7$ に調整して当該共沈物含有液を得る工程であるとなお望ましい。

上記のようにして生成されたスピネル型フェリ磁性粉は、粒径が均一かつ微細な磁性粉であり、さらに、高保磁力を有していて、磁気特性の優れた磁性材料である。そして、超常磁性粉の含有率がほぼ零に等しいため、記録媒体に使用したときに安定した記録保持を実現できる。特に、巻回された状態で使用される磁気テープとして使用したとしても、磁気転写が生じることなく、記録媒体に用いることに良好な磁性材料である。

## 10 図面の簡単な説明

第1図は、本発明におけるスピネル型フェリ磁性粉の生成方法を示すフローチャートである。

第2図は、実施例1乃至3におけるCo-Ni-Zn系スピネル型フェリ磁性粉の生成条件の一覧を示す図である。

15 第3図は、第2図に示した磁性粉の磁気特性の一覧を示す図である。

第4図は、実施例1における生成磁性粉のX線回折パターンを示した図である。

第5図は、実施例1における生成磁性粉の電子顕微鏡TEM写真の図である。

20 第6図は、実施例2における生成磁性粉の磁気特性を示す図であり、具体的には、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.45}(\text{ZnO})_{0.05} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ で、モル比 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$ の値を $2.0 \leq n \leq 3.0$ に変化させて生成した磁性粉の飽和磁化、残留磁化、保磁力を示す図である。

25 第7図は、実施例4で作製した磁気シートのトルク曲線を示す図である。

第8図は、実施例4で作製した磁気シートの外部磁界に対する回転ヒステリシス損失の変化を示す図である。

第9図は、実施例4で作製した磁気シート（Co-Ni-Zn系スピネルフェライト）と、従来のCo-Ni系スピネルフェライトとのヒステリシス  
5 ループを示す図である。

第10図は、実施例7におけるCo-Ni-Mn系スピネル型フェリ磁性粉の生成条件及び磁気特性の一覧を示す図である。

第11図は、実施例7におけるCo-Ni-Mn系スピネル型フェリ磁性粉の生成条件及び磁気特性の一覧を示す図である。

10 第12図は、実施例7におけるCo-Ni-Mn系スピネル型フェリ磁性粉の生成条件及び磁気特性の一覧を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明であるスピネル型フェリ磁性粉について、第1図乃至第12  
15 図を参照して説明する。本発明は、仕込み時の組成式が  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{MO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ （Mは、Co及びNiを除く、2価の金属）で表されるスピネル型フェリ磁性粉であって、特に、2価の金属であるMがZnである場合を例示して説明する。なお、Mが2価の他の金属である（例えば、Mn、Mgなど）である場合も、以下の説明と同  
20 様の磁気特性を有することを実験により確認している。特に、Mnの場合は実施例7にて開示している。

ここで、以下の総ての実施例（MがZn、Mn、Mgなどの場合）にて共通する事項について、MがZnである場合を例示して説明する。まず、第1  
図を参照して、本発明であるCo-Ni-Zn系スピネル型フェリ磁性粉の  
25 生成方法を説明する。第1図は、生成方法を示すフローチャートである。



生成するスピネル型フェリ磁性粉は、上述したように、仕込み時の組成式が  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であって、 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (モル比) の値が、 $2.0 < n < 3.0$  である。これは、スピネル型フェライトの化学量論量 ( $n = 2$ ) より大きく化学量論量の 1.5 倍未満であることを示している。また、上記  $x$ ,  $y$  の値が、 $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0 < x + y < 0.5$  を満たす組成である。換言すると、従来例における Co-Ni 系スピネルフェライトの組成のうち、Co (CoO) 又は Ni (NiO) の一部、あるいは、Co (CoO) と Ni (NiO) とを合わせた一部を 2 価の金属である Zn (ZnO) で置換したものである。かかる組成にすることにより、超常磁性の含有が 5 質量% 以下というようにほぼ無くなり、粒径が微細で均一でありかつ、高保磁力である、といった磁気特性の優れた磁性材料を得ることができる。具体的な生成方法を以下に説明する。

まず、原料である水可溶性金属塩を純水に溶解する。具体的に、原料金属塩としては、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化二鉄六水塩 (1))、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化コバルト六水塩 (2))、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (塩化ニッケル六水塩 (3))、 $\text{ZnCl}_2$  (塩化亜鉛 (4)) の試薬特級を用いる。また、共沈時にアルカリ水溶液を用いるが、 $\text{NaOH}$  (水酸化ナトリウム (5)) の試薬特級を用いる。なお、各原料あるいはアルカリ水溶液は、上記のものに限定されるものではない。

そして、上記鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛を含む各水溶液を調合して、混合水溶液とする (ステップ S1)。また、Fe と  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう調整して、混合する。

ここで、以下に示す実施例 1 乃至 4 では、上記組成式のうち、 $x$  の値を  $x$

= 0 に固定して、NiOのみをZnOに置換することとしているため、その置換量は「y」にて表せる。そして、yの値を、 $0 < y < 0.5$  に設定する。また、実施例5では、yの値をy = 0 に固定し、CoOの一部のみをZnOに置換した例を示す。さらに、実施例6にて説明するように、両者の一部をZnOに置換しても、同様の効果を得ることができる。上記MがMnやMgなどの場合も同様である。

なお、nの値を、 $2.0 < n < 3.0$  に設定している理由は、以下の通りである。まず、 $n > 2.0$  の組成は1相から成るフェリ磁性粒子であるが、 $n > 3.0$  の組成ではFe分が大過剰になり酸化鉄が混在してしまう。また、 $n = 2.0$  の組成は2相から成る磁性粒子となる。さらに、 $n < 2.0$  のものは、Feに対するCoとNiの総和で2価金属イオンが過剰であり異相が混在する。そして、2相以上の組成物が混在すると磁性材料としての磁気特性が劣化するため、 $2.0 < n < 3.0$  に設定することで、組成が単相から成る粒子を生成でき、磁気特性の高い高品質のものとなる。なお、好ましくは $2.2 < n < 2.8$  を満たすよう、nの値を設定するとよい。

続いて（ステップS1に続いて）、混合水溶液をよく攪拌しながら、当該混合水溶液にアルカリ水溶液5を加え、pH値を $12.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$  に調整して沈殿物を共沈させ、共沈物含有液を得る（ステップS2）。このとき、特に、pH値を $13.0 < \text{pH} < 13.7$  に設定して共沈を行うとよい。

続いて、沈殿物の生じた混合水溶液（沈殿スラリー）を、 $100^{\circ}\text{C}$  で2時間加熱して煮沸し（ステップS3）、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成する。そして、この黒色粒子を24時間毎に5回水洗いして（ステップS4）、2号ろ紙でろ過して回収する（ステップS5）。

その後、ろ過物を恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し（ステップS6）、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末であるCo-Ni-Zn系スピネルフェライト微粒子を得る。

5      なお、上記ステップS3における加熱処理は、100℃にて加熱すること  
に限定されず、80℃から120℃にて加熱することが好ましい。また、ろ過や洗浄、乾燥などの処理は、上記条件で行うことに限定されない。

そして、得られたフェライト粉末の磁気特性を測定すべく、ドクターブレードを用いて厚さ15μmのPETフィルム上に均一に塗布した直後に、0.8MA/mの磁界中で配向させて乾燥し、磁気シートを作製する。なお、  
10      試料の磁気特性は振動試料磁力計（VSM）で測定し、粉末の結晶構造はX線回折装置（FeKα使用）から得られた回折図形により検討し、粉末の粒度は透過型電子顕微鏡（TEM）によって観察する。磁気シート試料の磁気異方性定数については、トルク磁力計を用いて測定し、さらに、回転ヒステリシス損失（ $W_r/M_s$ ）について検討する。

15      以下の各実施例では、上述した組成にて、ZnOの置換量 $x+y$ 、モル比 $n$ 、共沈時のpH値、をそれぞれ変えてスピネル型フェリ磁性粉を生成し、その磁気特性について測定した結果を示す。なお、それぞれの生成条件を図2に、磁気特性の測定結果を、図3乃至図9に示す。また、MをMnとしたときの磁気特性を図10乃至図12に示す。

#### 20      （実施例1）

まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれぞれをガラスビーカー中で純水に溶解して、

（1-1）：0.25[mol/l]の $Fe^{3+}$ 水溶液を200[mL]、  
25      0.10[mol/l]の $Co^{2+}$ 水溶液を100[mL]、0.10[mol/l]

1 / 1] の  $\text{Ni}^{2+}$  水溶液を 100 [ml]、

(1-2) : 0.25 [mol/l] の  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液を 200 [ml]、  
0.10 [mol/l] の  $\text{Co}^{2+}$  水溶液を 100 [ml]、0.10 [mol/l] の  $\text{Ni}^{2+}$  水溶液を 90 [ml]、0.10 [mol/l] の  $\text{Zn}^{2+}$   
5 水溶液を 10 [ml]、

(1-3) : 0.25 [mol/l] の  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液を 200 [ml]、  
0.10 [mol/l] の  $\text{Co}^{2+}$  水溶液を 100 [ml]、0.10 [mol/l] の  $\text{Ni}^{2+}$  水溶液を 40 [ml]、0.10 [mol/l] の  $\text{Zn}^{2+}$   
水溶液を 60 [ml]、

10 をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備した容積が 1 リットルの耐熱性ビーカーに投入して、(1-1)、(1-2)、(1-3) 共に、 $n (= \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})) = 2.25$  の混合溶液 400 [ml] を調合した。

その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が 3 [mol/l] の苛性  
15 ソーダ水溶液 200 乃至 500 [ml] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それぞれ 600 乃至 900 [ml] の沈殿スラリーを生成した。このとき、 $\text{pH} = 13.0$  で共沈を行った。

次に、この沈殿スラリーを 100℃ の温度で 120 分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で 24 時間毎に 5 回水洗いを行った後、2 号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて 80℃ で 12 時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉砕して黒色粉末を得た。

得られた黒色粉末は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_y \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であって、  
25 (1-1) :  $n = 2.5$ 、 $y = 0$

(1-2) :  $n = 2.5$ ,  $y = 0.05$

(1-3) :  $n = 2.5$ ,  $y = 0.3$

である。

そして、X線回折測定の結果、それぞれスピネル結晶の結晶構造であった。  
5 。なお、図4に、上記(1-2)の条件にて生成した粒子のX線回折パターンを示す。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、ほぼ立方形状である平均粒子径が約38[nm]の単分散微粒子であった。その様子を、図5の生成粒子の電子顕微鏡TEM写真の図に示す。この写真からわかるように、非常に微細で、かつ、均一な粒子を生成すること  
10 ができる。

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気測定を行った結果、特に、(1-2)の条件( $n = 2.5$ ,  $y = 0.05$ )で良好な値を示し、飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb·m/kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb·m/kg]、保磁力 $H_{cJ}$ が3  
15 72 [kA/m]の单相粒子であるスピネル型フェリ磁性部粒子であった。

また、同様にして、ZnO置換量である $y$ の値を、 $0 < y < 0.5$ に変化させて粒子を生成し、これら粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力といった磁気特性を測定した。その結果、上述同様に、粒子径が微細かつ均一であり、磁気特性の高い磁性粉であることを確認した。

20 特に、保磁力は、通常239~637 [kA/m] (3000~8000 [Oe])であり、従来より開発されているBaフェライト微粒子に比べ、1.6倍以上の値を有する(従来技術にて説明したように、Baフェライトの保磁力 $H_{cJ}$ は、最高でも239 [kA/m])。また、飽和磁化 $\sigma_s$ も、通常 $50.3 \times 10^{-6} \sim 88.0 \times 10^{-6}$  [Wb·m/kg] (40乃至  
25 70 [emu/g])であり、従来のものよりも高い。

このように、高保磁力を有し、その粒径が均一な微粒子であるため、高品質な磁気記録用媒体を生成することができる。また、後述する実施例 4 にて確認したように、磁性粉中に超常磁性粉の含有がほぼ見られず、超常磁性体を取り除く作業が不要であり、記録媒体として好適な磁性材料となる。

- 5       そして、上記特性を有する本実施例におけるスピネル型フェリ磁性粉は、特に、磁気記録テープに用いることに好適である。すなわち、磁気記録テープの巻回されて積層状態にある箇所では、まず保磁力が均一でないと保磁力の弱い箇所では磁気を安定して保持できず、重なり合う磁気テープ間で磁気転写が生じ、また、超常磁性が存在する箇所は、重なり合う磁気テープの磁
- 10       化状態によって磁化状態が揺らぎ、上記同様に磁気転写が生じるなど、安定した記録保持を行うことができないという問題が生じる。従って、本実施例における磁性粉を含有した磁気記録用媒体、特に、磁気記録テープでは、上述したように超常磁性粉の含有がほぼ零であるなどの磁気特性を有していることにより、積層箇所にて磁気転写の発生を抑制でき、安定して磁気情報を
- 15       記録保持することが可能である。なお、以下に説明する各実施例にて製造した磁性粉も、同様に、磁気記録用媒体に用いることが好ましい。

- また、製造したスピネル型フェリ磁性分をバインダーで固めてボンド磁石を製造するとよい。これにより、例えば、モーター用のボンド磁石として使用することが可能である。さらには、製造したスピネル型フェリ磁性粉と熱
- 20       可塑性樹脂とを混合して、射出成型用プラスチック磁石（プラマグ）、あるいは、シート状プラスチック磁石（プラマグ）を製造するとよい。これにより、従来よりも高保磁力である各種磁石を製造することができる。なお、以下に説明する各実施例にて製造した磁性粉にて、上述同様に、ボンド磁石等を製造するとよい。

- 25       （実施例 2）

次に、実施例2では、モル比 $n$ の値を変化させて、磁性微粒子を生成した。まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれぞれをガラスビーカー中で純水に溶解して、

5 (2-1) : 0.2 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-2) : 0.225 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]  
10、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-3) : 0.25 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、  
0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l]  
15 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

(2-4) : 0.275 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]  
、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l]  
/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶  
20 液を10 [ml]、

(2-5) : 0.3 [mol/l] の $\text{Fe}^{3+}$ 水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Co}^{2+}$ 水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Ni}^{2+}$ 水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の $\text{Zn}^{2+}$ 水溶液を10 [ml]、

25 をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備し

た容積が1リットルの耐熱性ビーカーに投入して、 $(2-1) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2.0$ 、 $(2-2) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2.25$ 、 $(2-3) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2.5$ 、 $(2-4) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 2.75$ 、 $(2-5) : n (=Fe / (Co + Ni + Zn)) = 3.0$ 、の混合溶液 400 [ml] を調合した。

その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が3 [mol/l] の苛性ソーダ水溶液 200乃至500 [ml] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それぞれ600乃至900 [ml] の沈殿スラリーを生成した。このとき、 $pH=13.0$ で共沈を行った。

次に、この沈殿スラリーを100℃の温度で120分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で24時間毎に5回水洗いを行った後、2号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末を得た。

得られた黒色粉末は、組成式  $(CoO)_{0.5} (NiO)_{0.5-y} (ZnO)_y \cdot n/2 (Fe_2O_3)$  であって、

$$(2-1) : n = 2.0, y = 0.05$$

$$(2-2) : n = 2.25, y = 0.05$$

$$(2-3) : n = 2.5, y = 0.05$$

$$(2-4) : n = 2.75, y = 0.05$$

$$(2-5) : n = 3.0, y = 0.05$$

である。

そして、X線回折測定の結果、上記図3に示すものと同様に、それぞれスピネル結晶の結晶構造であった。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡（



TEM) により観察した結果、上記図 4 に示すものと同様に、ほぼ立方形状である単分散微粒子であった。

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁気測定を行った結果を図 6 に示す。すなわち、本実施例では、組成式  $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_y \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  で、共沈時の pH=13.0、ZnO 置換量である y の値を  $y=0.05$  に固定して、モル比  $n=\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  の値を、 $2.0 \leq n \leq 3.0$  に変化させて微粒子を生成し、これら粒子の飽和磁化、残留磁化、保磁力といった磁気特性を測定した。

10     すると、モル比  $n=\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$  の値が増加するにつれて、飽和磁化  $\sigma_s$ 、残留磁化  $\sigma_r$  は高い値を維持しつつ、保磁力  $H_c J$  は増加することがわかる。そして、特に、(2-3) の条件 ( $n=2.5$ 、 $y=0.05$ ) で良好な値を示し、飽和磁化  $\sigma_s$  が  $62.0 \times 10^{-6} [\text{Wb} \cdot \text{m}/\text{kg}]$ 、残留磁化  $\sigma_r$  が  $36.6 \times 10^{-6} [\text{Wb} \cdot \text{m}/\text{kg}]$ 、保磁力  $H_c$   
15     J が  $372 [\text{kA}/\text{m}]$  の单相粒子であるスピネル型フェリ磁性部粒子であった。

また、生成された磁性粉中には、超常磁性粉の含有量が 5 質量% 以下であることを確認した。特に、n の値が  $2.2 < n < 2.8$  の場合には、超常磁性粉の含有量が 2 質量% 以下となった。このように、超常磁性粉の含有量が  
20     ほぼ零に等しいことで、安定して磁化されうる磁性材料であり、上述したように、磁気記録用媒体に好適である。

### (実施例 3)

次に、実施例 3 では、共沈時の pH 値を変化させて、磁性粉を生成した。まず、原料金属塩として、塩化二鉄六水塩、塩化コバルト六水塩、塩化ニッ

ケル六水塩、塩化亜鉛を用い、これらそれぞれをガラスビーカー中で純水に溶解して、

以下に示す(3-1)、(3-2)、(3-3)共に、0.25 [mol/l] の  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液を200 [ml]、0.1 [mol/l] の  $\text{Co}^{2+}$  水溶液を100 [ml]、0.1 [mol/l] の  $\text{Ni}^{2+}$  水溶液を90 [ml]、0.1 [mol/l] の  $\text{Zn}^{2+}$  水溶液を10 [ml]、

をそれぞれ調整した。これら水溶液を用いて、pHメータと温度計を装備した容積が1リットルの耐熱性ビーカーに投入して、 $n (= \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})) = 2.5$ 、の混合溶液400 [ml] を調合した。

10 その後、攪拌混合しながら、別に用意した濃度が3 [mol/l] の苛性ソーダ水溶液200乃至500 [ml] を投入して、金属塩混合水溶液から中和反応により、それぞれ600乃至900 [ml] の沈殿スラリーを生成した。このとき、以下に示すそれぞれ異なるpH値で共沈を行った。

(3-1) : pH=12.7

15 (3-2) : pH=13.0

(3-3) : pH=13.3

次に、この沈殿スラリーを100℃の温度で120分間加熱して、金属混合沈殿から縮重合反応により黒色粒子を生成した。この粒子は、デカンテーション法で24時間毎に5回水洗いを行った後、2号ろ紙でろ過して回収した。ろ過物は恒温槽を用いて80℃で12時間乾燥し、乾燥物を乳鉢で粉碎して黒色粉末を得た。

20 得られた黒色粉末は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5} (\text{NiO})_{0.5-y} (\text{ZnO})_y \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  であって、すべてが、 $n=2.5$ 、 $y=0.05$  である。異なるのは、上述したように、共沈時のpH値である。

25 そして、X線回折測定の結果、上記図4に示すものと同様に、それぞれス

ピネル結晶の結晶構造であった。また、その粒子形態は透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した結果、上記図5に示すものと同様に、ほぼ立方形状である単分散微粒子であった。

また、それぞれの粒子について、振動試料型磁力計（VSM）を用いて行った磁気測定結果の一部を以下に示すと、

（3-2）：飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、保磁力 $H_c J$ が372.6 [kA/m]、

（3-3）：飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.8 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $37.0 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、保磁力 $H_c J$ が372.9 [kA/m]、

であり、特に、pH値が、pH=13.0、pH=13.3にて生成した微粒子において、良好な特性を示した。

#### （実施例4）

次に、良好な特性が得られた微粒子を用いて磁気シートの作製を行った。

磁気シートに用いた微粒子の組成は、組成式 $(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.45}(ZnO)_{0.05} \cdot 1.25(Fe_2O_3)$ であり（ $n=2.5$ 、 $y=0.05$ ）、共沈時のpH値は、pH=13.0である。また、磁気特性は、飽和磁化 $\sigma_s$ が $62.0 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、残留磁化 $\sigma_r$ が $36.6 \times 10^{-6}$  [Wb・m/kg]、保磁力 $H_c J$ が372.6 [kA/m]、である。

続いて、磁性塗料作製条件を以下に示す。

（条件1）磁粉と混合溶液の重量比（固形分（磁粉+樹脂）濃度を25wt%とした場合の磁粉と混合溶液の重量比）

25 磁粉：1

樹脂（バインダー）と溶剤の混合溶液：4

ガラスビーズ（直径約0.3mm）：8

（条件2）樹脂と溶剤の混合溶液の重量比

塩化ビニル系共重合樹脂：1

5 ヘクロヘキサン：6.21

トルエン：6.21

MEK：2.59

（条件3）分散装置：S p e x社製ミキサーミル（M o d e l 8000-D）

10 （条件4）分散時間：8時間

また、磁性シートの作成方法を説明すると、上記条件にて作成した磁性塗料を、ドクターブレードを用いて厚さ15μmのPETフィルム上に均一に塗布直後に、0.8MA/m（10kOe）の磁界中で配向させ、乾燥して磁性シートを作製した。

15 そして、磁気特性の評価法は、以下の通りである。

（評価法1）磁化曲線は、上述したVSMを用いて測定した。

（評価法2）磁気異方性定数 $K_1$ 及び $K_2$ は、Torque magnetometerを用いて測定したTorque曲線をフーリエ解析し、下記の式から決定した。

$$20 \quad L = - (K_1/4 + K_2/64) \sin 2\theta - (3K_1/8 + K_2/16) \sin 4\theta + (3K_2/64) \sin 6\theta$$

ちなみに、上記式については以下の文献を参考にする。

参考文献：近角聡伸，他，「強磁性体の物理（下）」，裳華房，昭和59年，12章，p. 13

25 （4-B3）磁気異方性磁界 $H_a$ は、Torque magnetomet

erを用いて測定した。ちなみに、その測定方法については、以下の文献を参考にする。

参考文献：I. S. Jacobs and F. E. Luborsky, J. Appl. Phys., vol. 28, pp467-473, 1957, D. M. Paige, S. R. Hoon, B. K. Tanner and K. O'Grady, IEEE

5 Trans. Magn., vol20, pp1852-1854, 1984.

以上のようにして測定した磁気異方性について、図7乃至図9を参照して説明する。図7は、2.15 [MA/m]の磁界中で測定した上記各スピネル微粒子のトルク曲線を示す。図8は、回転ヒステリシス損失を示す。

図7に示すように、300Kにおける $K_1$ 及び $K_2$ の値は、 $K_1 \doteq +6.7 \times 10^4 \text{ J/cm}^3$ ,  $K_2 \doteq -16.8 \times 10^4 \text{ J/cm}^3$ であった。また、図9  
10 に示すように、縦軸に回転ヒステリシス損失に相当する値である $W_r/\text{Js}$ を、横軸に外部磁界Hを取り、回転ヒステリシス損失を評価した。この結果、異方性磁界 $H_a$ は、約2.8 [MA/m]が得られ、本発明であるスピネル型フェリ磁性微粒子粉を用いて作製した磁気シートは、高い磁気異方性を  
15 有することがわかる。

また、図9には、上記組成の微粒子のヒステリシスループを示す。この図において、(1)は、組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.45}(\text{ZnO})_{0.05} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であり、 $\text{pH}=13.0$ で共沈を行ったものであり、(2)は、 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5} \cdot 1.125(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{pH}$   
20  $=13.3$ のものである。すなわち、(1)は、本発明であるCo-Ni-Zn系スピネル型フェリ磁性微粒子のものであり、(2)は、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性微粒子のものである。この図を見ると、(2)は、強磁界になるにつれて、飽和磁化の値が飽和せずに上昇しており、これは超常磁性体が磁化しているためであると考えられる。従って、従来のCo  
25 -Ni系のスピネルフェライト(2)では、超常磁性体が含まれていること

がわかる。これに対して、本実施例にて生成した(1)のCo-Ni-Zn系のスピネルフェライトは、強磁界において磁化がほぼ飽和しているため、超常磁性体のほとんどない微粒子であることがわかる。

以上をまとめると、本実施形態においては、組成式  $(\text{CoO})_x (\text{NiO})_{y \cdot 2/n} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  で表されるCo-Ni系スピネル系フェリ磁性微粒子のNiOの一部をZnOで置換して、上述した組成のCo-Ni-Zn系スピネル系フェリ磁性粉を生成することにより、保磁力はBaフェライトの約1.6倍もあり、また、飽和磁化に関しては、従来のCo-Niフェライト磁性粉の飽和磁化よりも21%増加し、磁気特性の優れた磁性材料と言える。さらに、超常磁性粉の含有量がほぼ零であり、上述したように当該磁性粉を含有する磁気記録用媒体は、高品質なものとなる。

#### (実施例5)

次に、本発明における実施例5について説明する。本実施例におけるスピネル型フェリ磁性微粒子は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_x \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと(Co+Ni+Zn)とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 < x < 0.5$  である。

すなわち、上述した実施例1では、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性粉のNiOの一部をZnOに置換したスピネル型フェリ磁性微粒子について説明したが、本実施形態では、yの値を「0」に固定し、CoOの一部をZnOに置換する、というものである。

そして、その生成方法は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x} (\text{NiO})_{0.5} (\text{ZnO})_x \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、xの値を、 $0 < x < 0.5$  に、Feと(Co+Ni+Zn)とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の

値を、 $2.0 < n < 3.0$  になるよう、調合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を調整して沈殿物を共沈させて共沈物含有液を得る工程と、共沈物含有物を、熱処理、ろ過、洗浄、乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、pH  
5 値を  $12.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$  に設定して共沈を行う。なお、上記工程の詳細は、上述した実施例1と同様であるので、その詳細については省略する。

このような組成であっても、上記同様に、粒子径が微細且つ均一であり、高保磁力を有し、さらに超常磁性体のない、良好な磁気特性を有するスピネル型フェリ磁性微粒子を得ることができる。

#### 10 (実施例6)

次に、本発明の実施例6について説明する。本実施例におけるスピネル型フェリ磁性微粒子は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり  
15 、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < x + y < 0.5$ 、である。

すなわち、上記実施例では、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性粉のNiO、あるいは、CoOのいずれか一方の一部をZnOに置換したスピネル型フェリ磁性粉について説明したが、本実施例では、CoO及びNiOの両方の一部をZnOに置換する、というものである。

20 そして、その生成方法は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の水可溶性金属塩をそれぞれ含む各水溶液を、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{ZnO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (モル比) の値が、 $2.0 < n < 3.0$  に、また、上記x、yの値が、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < x + y < 0.5$ 、を満たすよう、調  
25 合して混合水溶液とする工程と、混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH

値を調整して沈殿物を共沈させ共沈物含有液を得る工程と、共沈物含有液を、加熱、ろ過、洗浄、乾燥することにより粉末を生成する工程と、から成り、共沈を行う工程にて、 $\text{pH}$ 値を $12.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$ に設定して共沈を行う。なお、上記工程の詳細は、上述した実施例1と同様であるので、その詳細については省略する。

このような組成であっても、上記同様に、粒子径が微細且つ均一であり、高保磁力を有し、さらに超常磁性体のない、良好な磁気特性を有するスピネル型フェリ磁性微粒子を得ることができる。

(実施例7)

次に、本発明の実施例7について説明する。本実施例におけるスピネル型フェリ磁性粉は、上述してきた実施例と異なり、2価の金属であるMがMnであり、Co-Ni-Mn系スピネル型フェリ磁性粉である。すなわち、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性粉のNiOやCoOの一部をMnOに置換したスピネル型フェリ磁性粉である。

具体的な組成は、組成式  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MnO})_{x+y} \cdot n/2 (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  において、Feと  $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn})$  とのモル比である  $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  の値が、 $2.0 < n < 3.0$  であり、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 < x + y < 0.5$ 、である。そして、その生成方法は、上述した実施例の場合と同様である。

図10乃至図12に、上記x, y, nの値、さらには、共沈時のpHの値を種々の値に設定して、上記組成式のCo-Ni-Mn系スピネル型フェリ磁性粉を生成した時の磁気特性を示す。なお、かかる実験データは、 $x = 0$ で固定した場合のものである。

これらの図に示すように、本実施例における磁性粉は、従来のCo-Ni系スピネル型フェリ磁性粉に比べて保磁力が非常に高い。また、上述したZ



nを含む場合と同様に、超常磁性粉の含有率がほぼ零であることを確認した。従って、磁気特性が優れ、特に磁気記録用媒体に用いることに好適である。

## 5 産業上の利用可能性

本発明によるスピネル型フェリ磁性粉は、その粒子径が微細かつ均一であり、高い保磁力、飽和磁化、及び、残留磁化を有し、また、超常磁性粉の含有量がほぼ零に近いという特徴を有するなど、非常に磁気特性の高い磁性材料である。従って、磁気記録用媒体として利用することに好適であり、記録

10 状態の安定化、及び、高記録密度化を図ることができる。

## 請求の範囲

1. 仕込み時の組成式が  $(\text{CoO})_{0.5-x}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MO})_{x+y} \cdot n$   
/ $2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Mは、Co及びNiを除く、2価の金属) で表され  
5、 $n = \text{Fe} / (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Zn})$  (モル比) の値が、スピネル型フェ  
ライトの化学量論量 ( $n = 2$ ) より大きく化学量論量の1.5倍未満で  
ある2.  $0 < n < 3.0$  であり、  
前記  $x$ ,  $y$  の値が、 $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ,  $0 < x + y < 0$   
.5、を満たすスピネル型フェリ磁性粉であって、  
10 かつ、当該スピネル型フェリ磁性粉に含有される超常磁性粉が5質量%  
以下である、ことを特徴とするスピネル型フェリ磁性粉。  
2. 前記Mが、Zn, Mnから選ばれるいずれか一種の金属である、ことを  
特徴とする請求の範囲第1項記載のスピネル型フェリ磁性粉。  
3. 前記  $n$  の値が、 $2.2 < n < 2.8$  であり、  
15 前記  $x$ ,  $y$  の値が、 $0 \leq x < 0.2$ ,  $0 \leq y < 0.2$ ,  $0.01 < x +$   
 $y < 0.2$ 、を満たすスピネル型フェリ磁性粉であって、  
かつ、当該スピネル型フェリ磁性粉に含有される超常磁性粉が2質量%  
以下である、ことを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のスピネル  
型フェリ磁性粉。  
20 4. 保磁力が  $239 \sim 637$  [kA/m]、飽和磁化が  $50.3 \times 10^{-6} \sim$   
 $88.0 \times 10^{-6}$  [Wb·m/kg]、であることを特徴とする請求の  
範囲第1から3項記載のスピネル型フェリ磁性粉。  
5. 鉄、コバルト、ニッケル、及び前記Mの水可溶性金属塩をそれぞれ含む  
各水溶液を、前記  $x$ ,  $y$ ,  $n$  の条件を満たすように調合して混合水溶液  
25 とする工程と、

当該混合水溶液にアルカリ水溶液を加え、pH値を、 $12.0 \leq \text{pH} \leq 14.0$ に調整して共沈物含有液を得る工程と、

当該共沈物含有液を、 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ で加熱処理した後、ろ過、洗浄して乾燥することにより粉末を生成する工程と、

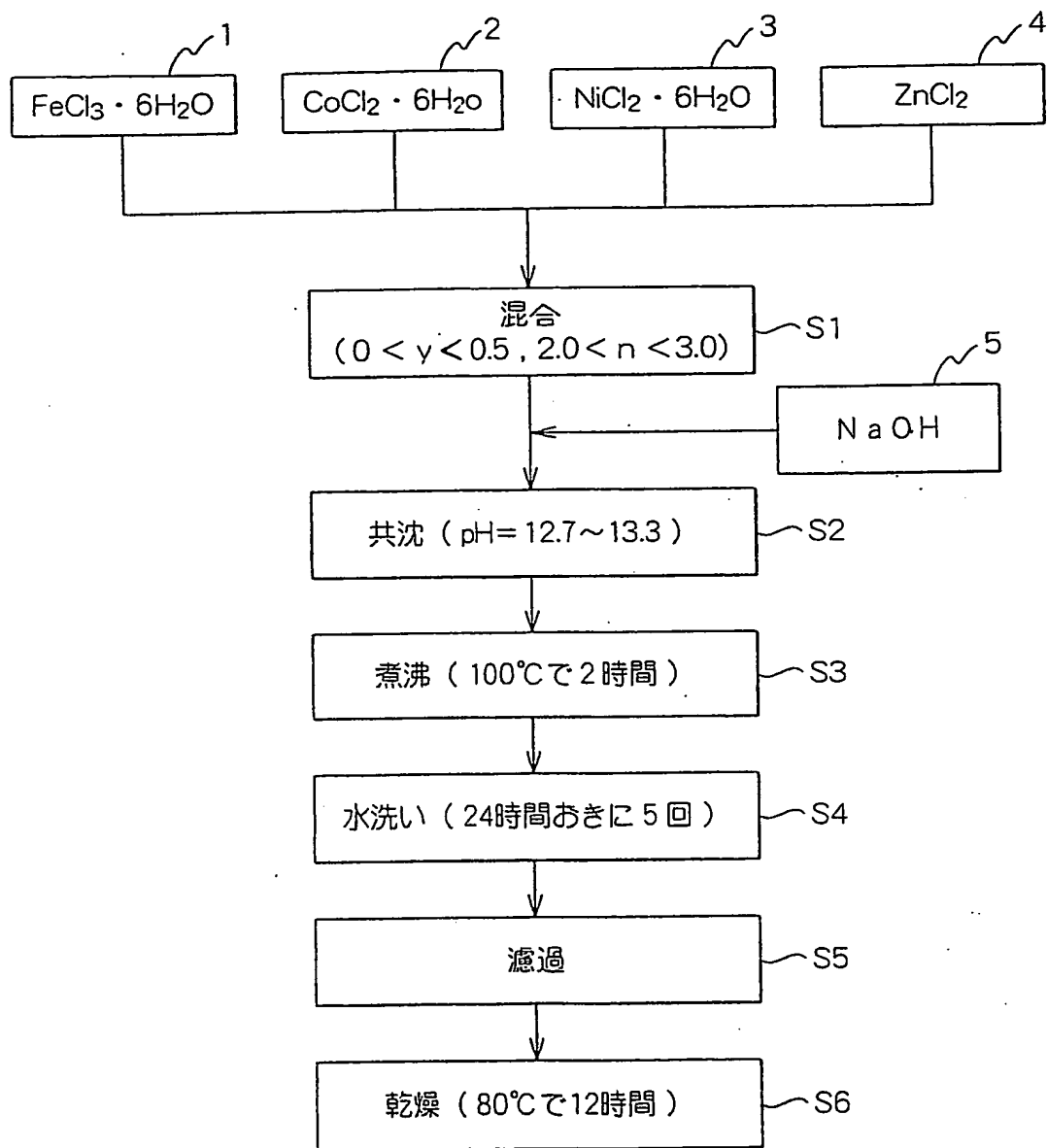
5 から成る製造工程によって製造されたことを特徴とする請求の範囲第1から4項記載のスピネル型フェリ磁性粉。

6. 前記共沈物含有液を得る工程が、pH値を $13.0 < \text{pH} < 13.7$ に調整して当該共沈物含有液を得る工程である、ことを特徴とする請求の範囲第5項記載のスピネル型フェリ磁性粉。

10 7. 前記請求の範囲第1から6項記載のスピネル型フェリ磁性粉を含有する磁気記録用媒体。

1/12

## 第1図



2/12

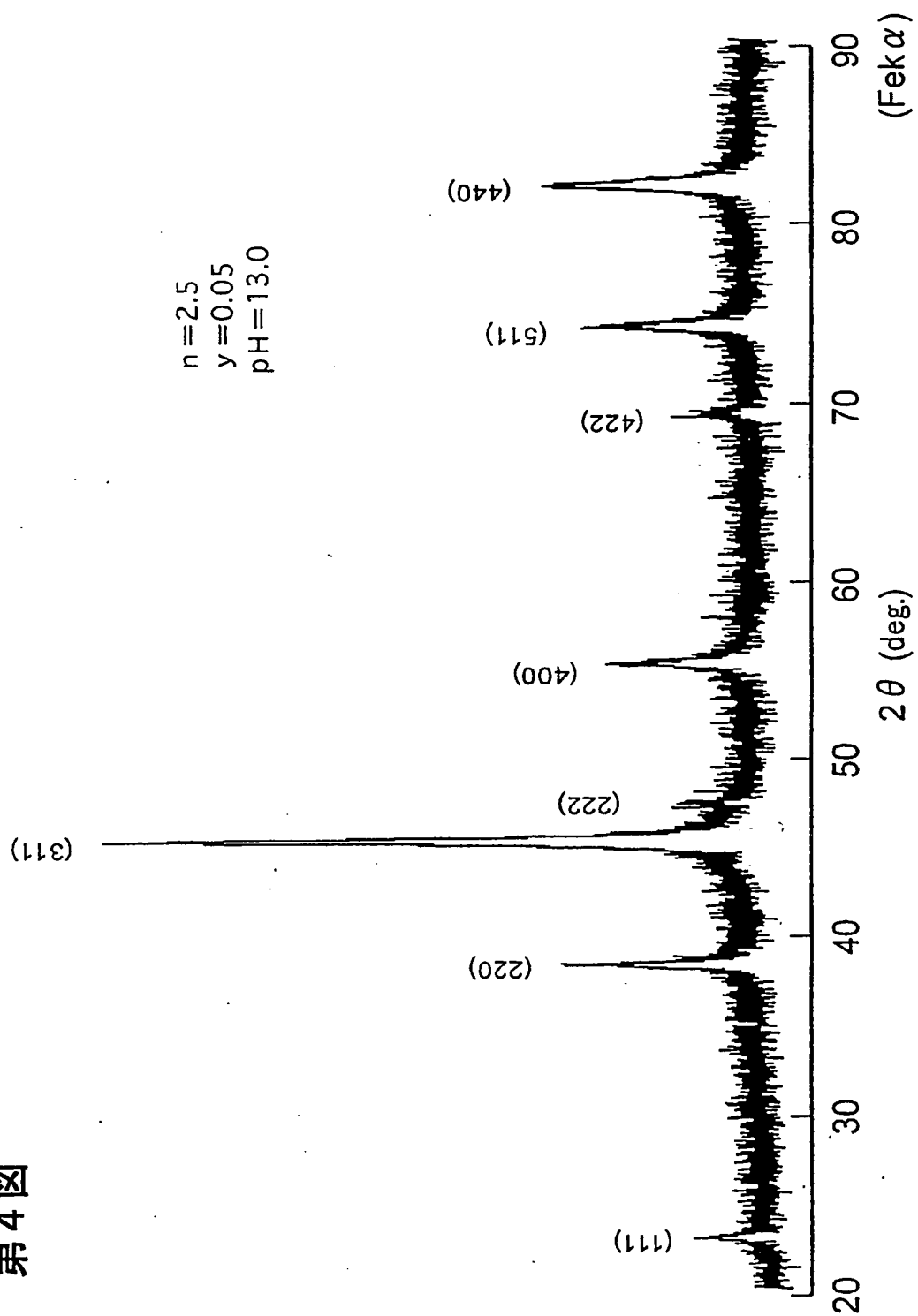
第2図

実施例	$\text{Fe}^{3+}$ の濃度 (mol/l)	$\text{Fe}^{3+}$ 水溶液の量 (ml)	$\text{Co}^{2+}$ の濃度 (mol/l)	$\text{Co}^{2+}$ 水溶液の量 (ml)	$\text{Ni}^{2+}$ の濃度 (mol/l)	$\text{Ni}^{2+}$ 水溶液の量 (ml)	$\text{Zn}^{2+}$ の濃度 (mol/l)	$\text{Zn}^{2+}$ 水溶液の量 (ml)	沈殿スライムのpH値 (pH)	$\text{Fe}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Zn})$ (モル比n)	$\text{ZnO}$ 置換量 (x+y)
1-2	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.0	2.5	0.05
2-2	0.225	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.0	2.25	0.05
2-3	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.0	2.5	0.05
2-4	0.275	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.0	2.75	0.05
3-2	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.0	2.5	0.05
3-3	0.25	200	0.1	100	0.1	90	0.1	10	13.3	2.5	0.05

## 第3図

実施例	保磁力 $H_c J$ (kA/m)	飽和磁化 $\sigma_s$ (Wb·m/kg)	残留磁化 $\sigma_r$ (Wb·m/kg)
1-2	372.0	$62.0 \times 10^{-6}$	$36.6 \times 10^{-6}$
2-2	330.4	$61.9 \times 10^{-6}$	$36.6 \times 10^{-7}$
2-3	372.0	$62.0 \times 10^{-6}$	$36.6 \times 10^{-6}$
2-4	425.8	$43.3 \times 10^{-6}$	$19.5 \times 10^{-6}$
3-2	372.6	$62.0 \times 10^{-6}$	$36.6 \times 10^{-6}$
3-3	372.9	$62.8 \times 10^{-6}$	$37.0 \times 10^{-6}$

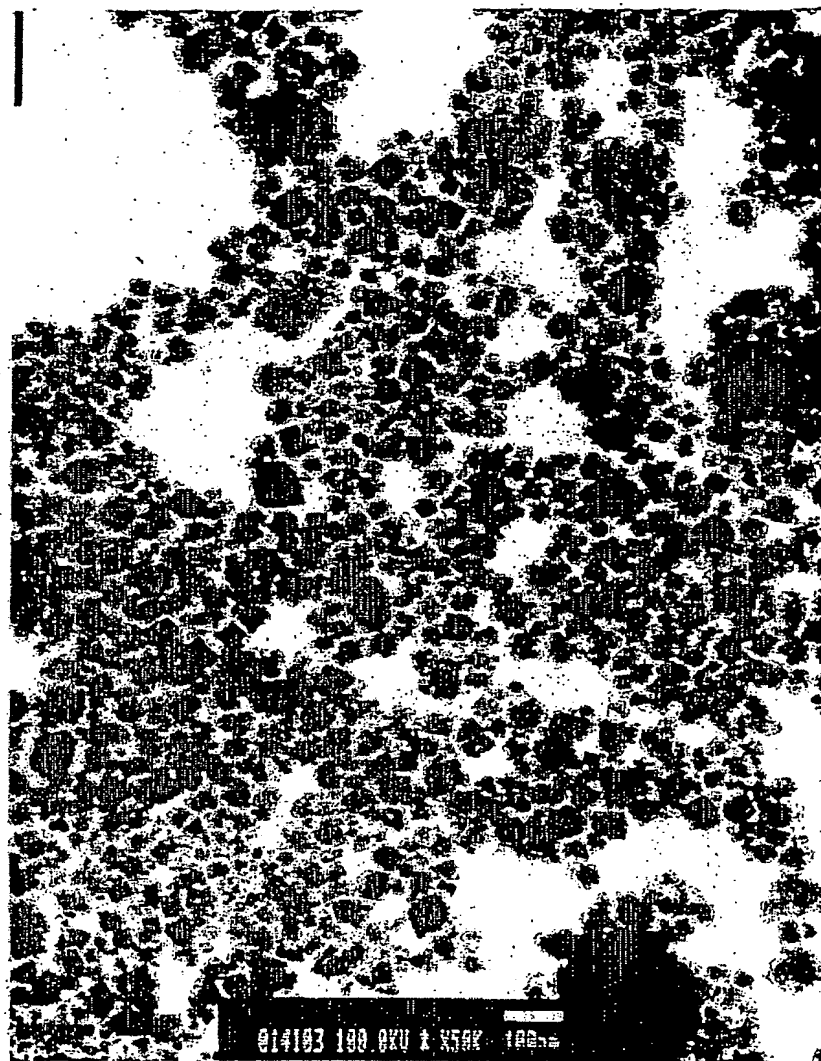
4/12



第4図

5/12

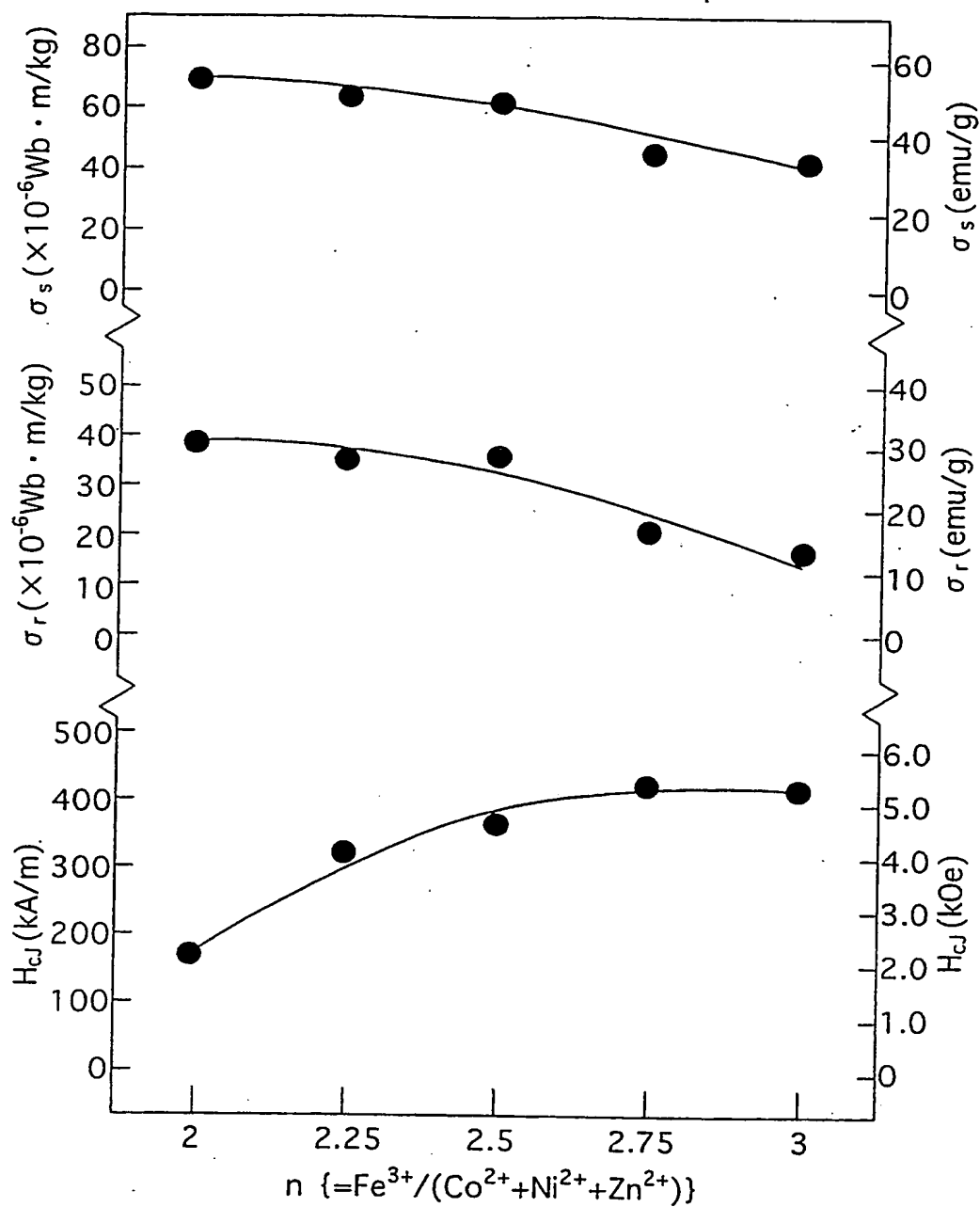
# 第5図



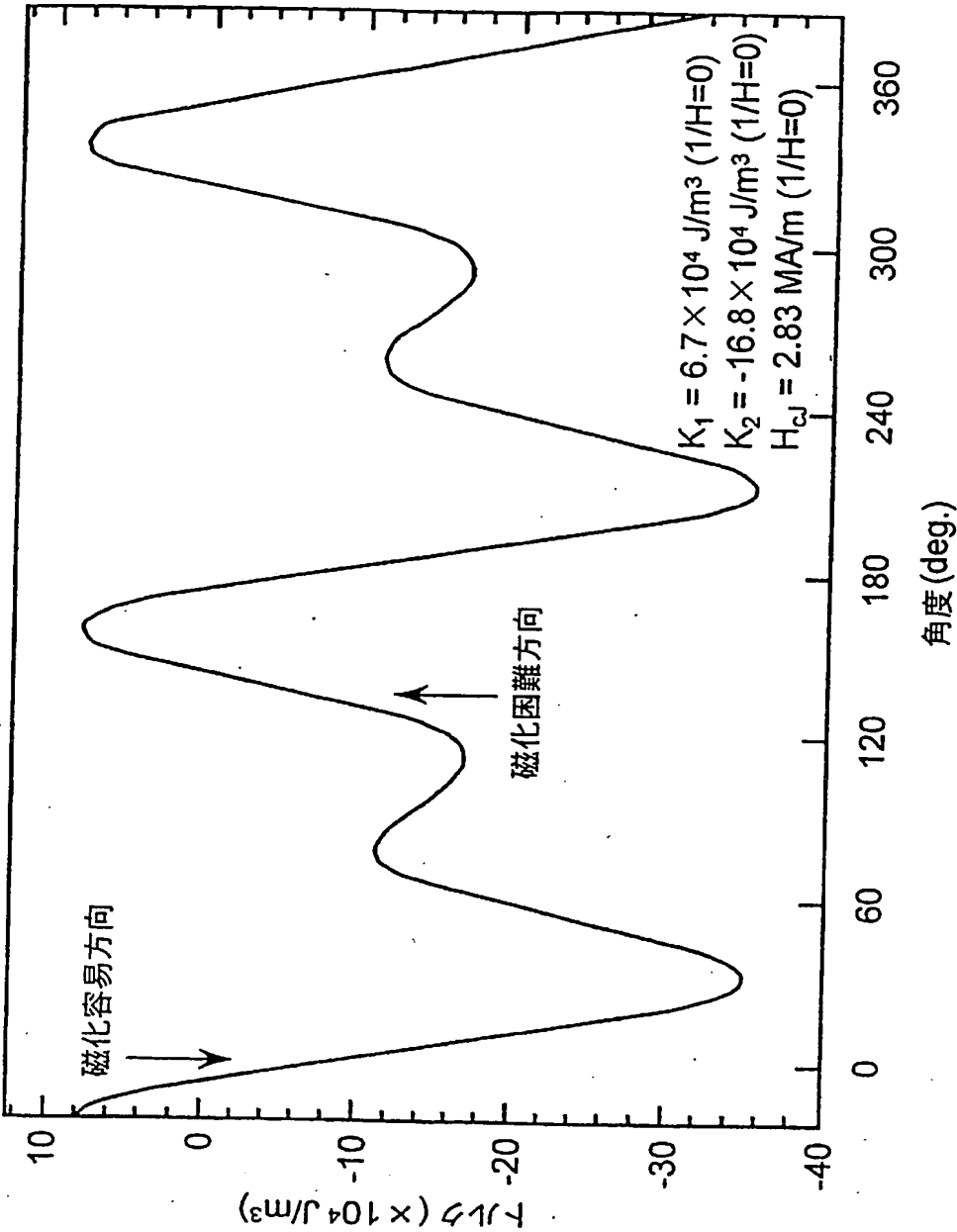


6/12

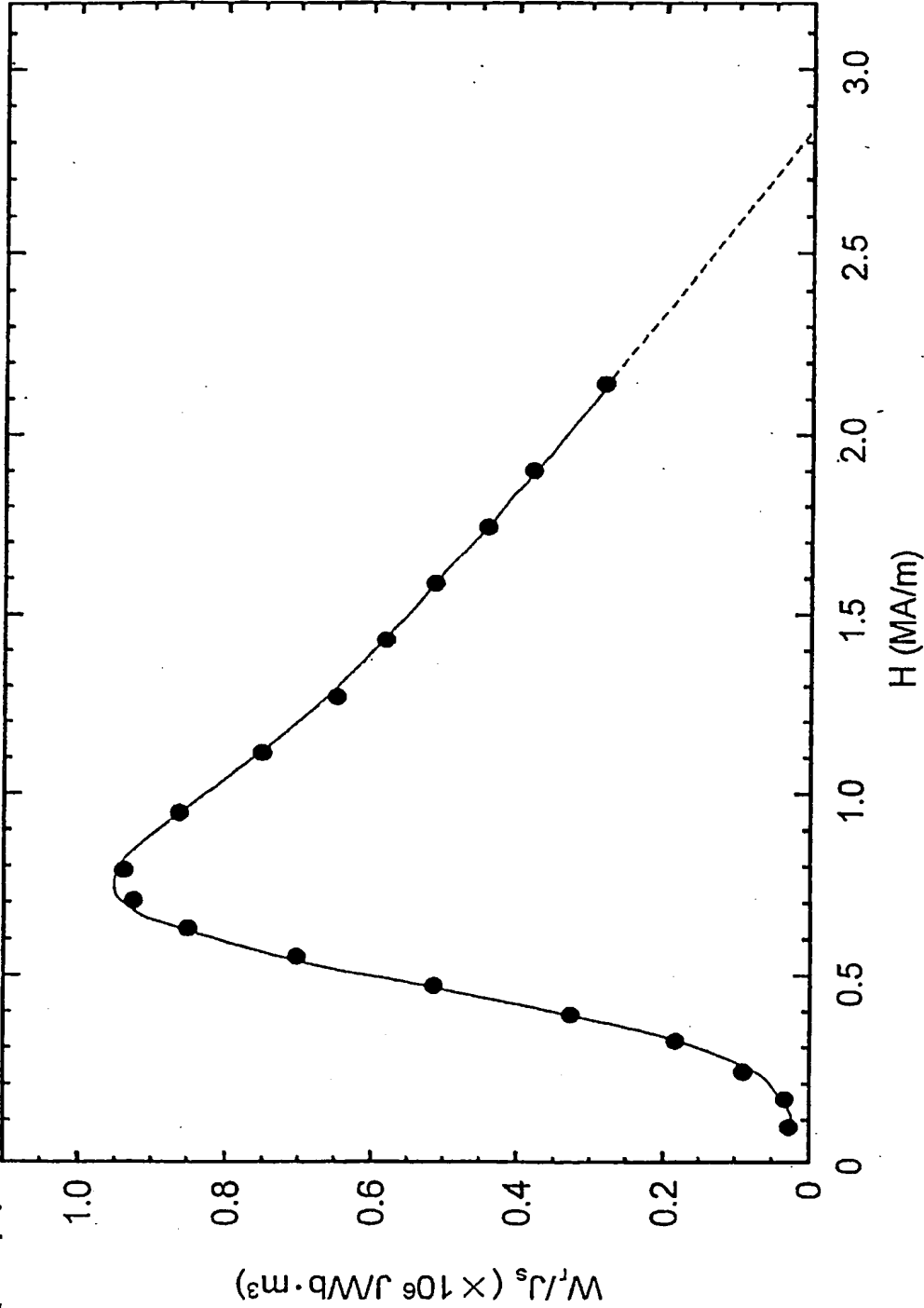
第 6 図

 $y = 0.05$  $\text{pH} = 13.0$ 

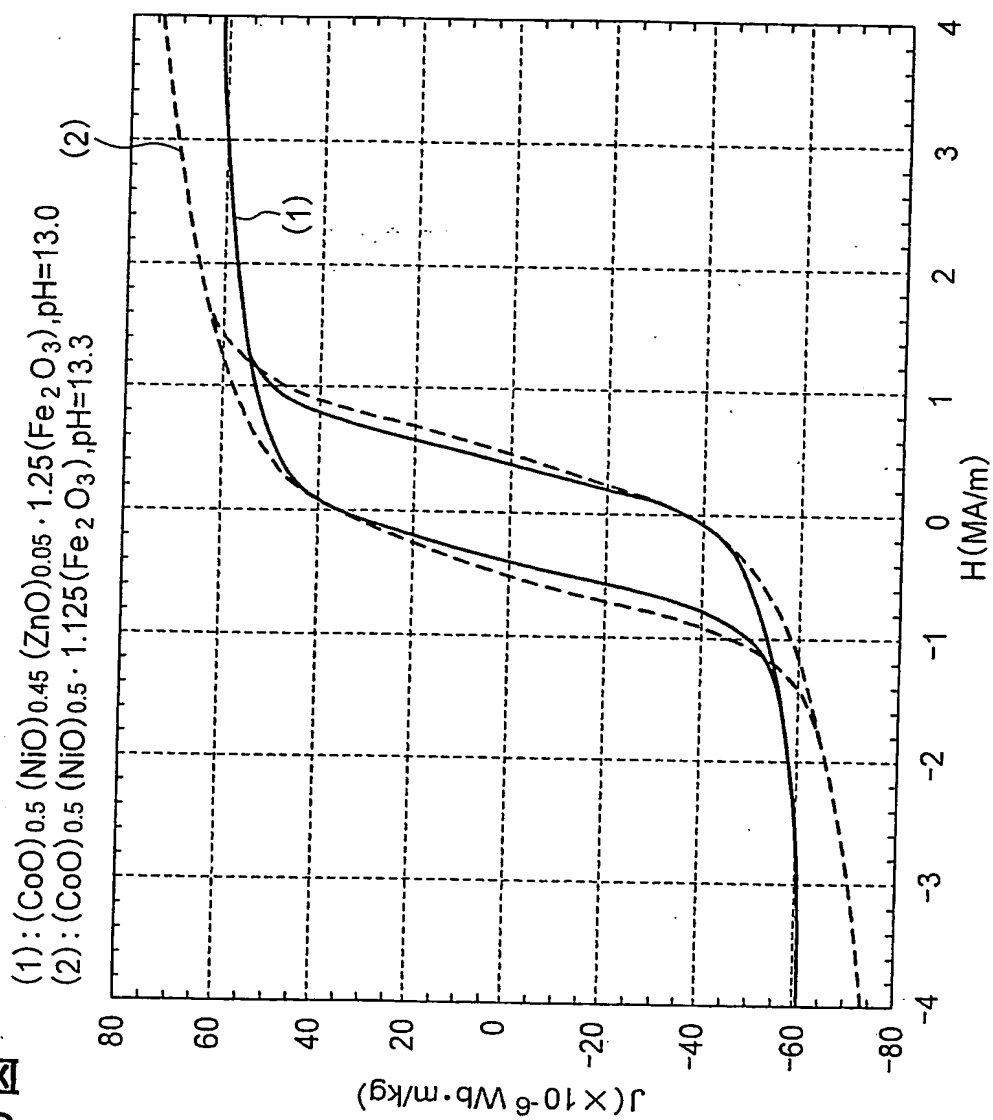
第7図



第8図



第9図



## 第 10 図

Fe /(Co+ Ni+ Mn) (モル比 n)	沈殿ス ラリー の pH値 (pH)	MnO 置換量 (x+y)	保磁力 H <sub>cJ</sub> (kA/m)	飽和磁化 $\sigma_s$ (Wb·m/kg)	残留磁化 $\sigma_r$ (Wb·m/kg)
2.25	13.3	0.05	529.2	$55.9 \times 10^{-6}$	$30.7 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.075	561.9	$52.7 \times 10^{-6}$	$28.1 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.1	567.5	$55.5 \times 10^{-6}$	$30.2 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.125	589.7	$55.5 \times 10^{-6}$	$30.2 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.15	566.6	$55.3 \times 10^{-6}$	$29.9 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.175	582.0	$58.0 \times 10^{-6}$	$32.2 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.2	496.7	$61.8 \times 10^{-6}$	$34.9 \times 10^{-6}$
2.25	13.3	0.3	356.6	$66.0 \times 10^{-6}$	$36.4 \times 10^{-6}$
2.25	13.0	0.05	461.4	$52.3 \times 10^{-6}$	$29.5 \times 10^{-6}$
2.25	13.0	0.1	432.9	$56.1 \times 10^{-6}$	$31.7 \times 10^{-6}$
2.25	13.0	0.2	371.7	$59.5 \times 10^{-6}$	$33.3 \times 10^{-6}$
2.25	13.0	0.3	247.5	$64.1 \times 10^{-6}$	$34.6 \times 10^{-6}$

## 第 1 1 図

Fe /(Co+ Ni+ Mn) (モル比 n)	沈殿スラ リーの pH値 (pH)	MnO 置換量 (x+y)	保磁力 H <sub>c</sub> J (kA/m)	飽和磁化 $\sigma_s$ (Wb·m/kg)	残留磁化 $\sigma_r$ (Wb·m/kg)
2.5	13.3	0.05	556.0	$45.4 \times 10^{-6}$	$21.8 \times 10^{-6}$
2.5	13.3	0.1	561.5	$45.0 \times 10^{-6}$	$20.6 \times 10^{-6}$
2.5	13.3	0.2	530.1	$45.4 \times 10^{-6}$	$20.4 \times 10^{-6}$
2.5	13.3	0.3	415.1	$57.6 \times 10^{-6}$	$28.5 \times 10^{-6}$
2.5	13.3	0.4	247.8	$66.1 \times 10^{-6}$	$33.9 \times 10^{-6}$
2.5	13.0	0.05	555.2	$40.7 \times 10^{-6}$	$19.4 \times 10^{-6}$
2.5	13.0	0.1	527.1	$46.8 \times 10^{-6}$	$23.9 \times 10^{-6}$
2.5	13.0	0.2	437.0	$54.0 \times 10^{-6}$	$28.4 \times 10^{-6}$
2.5	13.0	0.3	282.2	$60.5 \times 10^{-6}$	$31.5 \times 10^{-6}$
2.25	13.0	0.4	208.7	$62.7 \times 10^{-6}$	$30.9 \times 10^{-6}$

## 第 1 2 図

Fe /(Co+ Ni+ Mn) (モル比 n)	沈殿スラ リーの pH値 (pH)	MnO 置換量 (x+y)	保磁力 H <sub>cJ</sub> (kA/m)	飽和磁化σ <sub>s</sub> (Wb·m/kg)	残留磁化σ <sub>r</sub> (Wb·m/kg)
2.75	13.3	0.05	501.8	39.4 × 10 <sup>-6</sup>	35.3 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.3	0.1	513.8	38.9 × 10 <sup>-6</sup>	41.6 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.3	0.2	498.0	39.7 × 10 <sup>-6</sup>	47.0 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.3	0.3	476.2	49.6 × 10 <sup>-6</sup>	50.3 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.3	0.4	339.1	54.8 × 10 <sup>-6</sup>	57.9 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.0	0.05	503.6	35.3 × 10 <sup>-6</sup>	13.8 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.0	0.1	516.5	41.6 × 10 <sup>-6</sup>	19.1 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.0	0.2	454.9	47.0 × 10 <sup>-6</sup>	22.2 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.0	0.3	398.3	50.3 × 10 <sup>-6</sup>	23.9 × 10 <sup>-6</sup>
2.75	13.0	0.4	235.4	57.9 × 10 <sup>-6</sup>	27.5 × 10 <sup>-6</sup>

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**